

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-295940

⑬ Int. Cl.	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)12月23日
C 08 L 23/12	LCG	A-6609-4J	
C 08 K 9/06	CAM		
C 08 L 23/12	KFU	6845-4J	
//(C 08 L 23/12 23:26)	LCM	B-6609-4J	
(C 08 L 23/12 51:06)			

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリプロピレン成形材料

⑯ 特願 昭62-147350
 ⑰ 出願 昭52(1977)2月21日
 ⑱ 特願 昭52-18452の分割

⑲ 発明者 沖田泰介	茨木市新郡山2丁目18番-406号
⑲ 発明者 大石金光	滋賀県滋賀郡志賀町高城248-30
⑲ 発明者 東川芳晃	高槻市玉川1-26番地1-502号
⑲ 発明者 吉見周二	高槻市宮野町9-35
⑲ 発明者 木村純一	高槻市宮野町9-35
⑳ 出願人 住友化学工業株式会社	大阪市東区北浜5丁目15番地
㉑ 代理人 弁理士 諸石光熙	外1名

明細書

1. 発明の名称

ポリプロピレン成形材料

2. 特許請求の範囲

ポリプロピレン(A) 89~57wt%およびガラス繊維に対して0.02~0.2 PHRのアミノシラン系カップリング剤および0.2~1.2 PHRのエボキシ樹脂で処理したガラス繊維(B) 11~43wt%からなる混合物(A+B)に対して、ガラス繊維(B)に対してのアクリル酸又は無水マレイン酸の重量比率が0.01~0.06の範囲になるようにアクリル酸又は無水マレイン酸を含む変性ポリプロピレン(C)を添加した混合物(A+B+C)をペント型押出機で減圧状態で押出加工して得られるVM(揮発分)0.1wt%以下の強じんなポリプロピレン成形材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は優れた物性を有するガラス繊維強化ポリプロピレン成形材料に関する。

一般にポリプロピレンは優れた物理的、化学的特性を有し、汎用の成形材料として広く用いられている。しかしながらその耐熱性、剛性の改良を主目的としてガラス繊維などの補強材で強化する場合、他の熱可塑性樹脂、例えばナイロン、ポリカーボネート、ステレン系樹脂等に比較して補強効果が小さく単純に混合するだけでは実用上満足すべき複合材料は得られない。これは基本的にはポリプロピレンが反応性の官能基を有しておらずガラス繊維との接着性が悪いことに基因しているが、この欠点を補うためシラン系のカップリング剤などを用いてガラス繊維の表面処理をおこなうことは通常なされており、ある程度の効果は得られているが、満足すべき結果は得られていない。

また、シラン系カップリング剤でガラス繊維の表面処理を行いそのカップリング剤と反応性の官能基を有し、かつポリプロピレンとの相溶性に優れた適当な化合物を第三成分として添加する方法もあり、実際におこなわれている例も

特開昭62-295940(2)

あるが、この場合も又充分満足すべき結果は得られていない。

又、別な方法としてアクリル酸、無水マレイン酸に代表される不飽和カルボン酸をポリブロピレンと共に重合させたり、あるいはグラフト重合させた変性ポリブロピレンを用いることも報告されており、かなりの効果をあげてはいるが、いまだ充分とはいいがたい。しかしながら、この方法によればカルボキシル基とガラス繊維の処理剤であるシラン系カップリング剤との間に強固な化学結合が形成され、これによりポリブロピレンとガラス繊維の間に優れた接着性があらわれ、変性ポリブロピレンを使用した系では、シラン系カップリング剤のみ使用した系とか、第三成分を添加した系よりは、はるかに耐熱性、機械的強度の向上がみられるが、その効果とともに変性ポリブロピレンの使用は種々の問題を発生させた。特に変性ポリブロピレンはベース樹脂であるポリブロピレンに比較して、はるかに吸湿性であるため、押出加工時に発泡等の問

リブロピレン(B)を添加した混合物(A+B+C)をペント型押出機で減圧度500mHg以上の減圧状態で押出加工して得られる強じんなガラス繊維強化ポリブロピレン成形材料に関するものであり、具体的な検討結果については実施例に示す。

本発明に用いられるポリブロピレンは一般的にポリブロピレンの名称でいわれる結晶性ポリブロピレンのことであり、ブロピレンの単独重合体およびブロピレンの共重合体中の含有率が15wt%以下の他のエーオレフィン、例えばエチレンとの本質的に結晶性である共重合体を意味するものである。又、ガラス繊維の処理剤としてはカップリング剤としてアミノシランを0.02~0.2PHR、集束剤として0.2~1.2PHRのエボキシ樹脂を添加したものがよく、カップリング剤としては他にビニルシラン、アクリルシラン、エボキシシラン等又、集束剤としては酸ビ等について検討をおこなったが、上述した処理剤を用いる場合に並びうるような結果は得

題を発生させて、操業の安定性を悪くし、又物性面においても発泡にともない気泡を含むことからガラス繊維とマトリックス樹脂の界面にボイドを発生させることにもなり、変性ポリブロピレンを用いて接着性を向上させた効果も結果的には充分にあらわれないという場合が多かった。

本発明はポリブロピレンをガラス繊維にて補強する場合に変性ポリブロピレンを用い、かつ前述した如き問題も解消し、従来のものに比較して物性面で飛躍的に向上したガラス繊維強化ポリブロピレン成形材料に関する。

本発明はポリブロピレン(A) 89~57wt%およびガラス繊維に対して0.02~0.2PHRのアミノシラン系カップリング剤および0.2~1.2PHRのエボキシ樹脂で処理したガラス繊維(B) 11~43wt%からなる混合物(A+B)に対して、ガラス繊維(B)に対してのアクリル酸又は無水マレイン酸の比率が0.01~0.06の範囲になるようアクリル酸又は無水マレイン酸を含む変性ポ

られなかった。又、添加量についてはカップリング剤の場合はガラス繊維に対して0.02PHR以上、好ましくは0.04PHR以上がよく、上限は0.2PHRまでが実用的であり、それ以上添加しても機械的物性、耐熱性等の物性面で向上はみられない。又、集束剤の場合は0.2PHR以上、好ましくは0.3PHR以上がよく上限は1.2PHRまでが実用的であり、それ以上添加しても物性面での向上はあまりみられず、逆に熱安定性の点で着色等の問題が発生てくる。又、混合物中のガラス繊維濃度はガラス繊維の補強効果が顕著になる11wt%以上43wt%までが実際的であり、それ以上になると物性面でのバランスが悪くなり、製造面でも難しくなる。

又、本発明に用いられる変性ポリブロピレンは所定量のポリブロピレンに無水マレイン酸又はアクリル酸を有機過酸化物とともに添加し、一般に用いられる押出機中で溶融混練し、製造される。変性ポリブロピレン中の無水マレイン酸又はアクリル酸の濃度は任意でよいが変性ポ

特開昭62-295940(3)

リブロビレンの熱安定性、グラフト率等から 2.0 ~ 6.0 wt% くらいが適当であり、又混合物中の無水マレイン酸又はアクリル酸の濃度は混合物中のガラス繊維濃度（処理剤の量）により決定され、ガラス繊維に対して前述した処理剤濃度であればガラス繊維とアクリル酸又は無水マレイン酸の比率が 0.01 ~ 0.06 が適当であり、0.01 以下では変性効果が不充分であり、0.06 以上であれば特に熱安定性の点で実用上問題が発生する。

又、本発明では前述したポリブロビレン、ガラス繊維、変性ポリブロビレンを混合する場合にペント型押出機を用いてペント部分より真空ポンプ等の設備にて減圧状態で押出加工し、製品の VM（揮発分）を 0.1 wt% 以下にすることを特徴としている。変性ポリブロビレンは吸湿性であるため減圧ではない一般的の条件（大気開放下）で押出加工をおこなうと成形品が発泡し、操業の安定性を悪くし、物性面でもマトリックスピリマーとガラス繊維の接着状態を不良にする。

るため、期待した程の効果が得られない。そのため從来までは変性ポリブロビレンの予備乾燥等がおこなわれてきたが、予備乾燥では表面付着水分を若干取り除くという程度の効果しかなく、はなはだ不充分である。

又、VM（揮発分）については実施例にも示すが、0.1 wt% 以下にすることが必要であり、減圧状態で加工すればある程度の物性を有するものは得られるが、0.1 wt% 以上の VM（揮発分）を含んでおれば満足すべき物性のものは得られない。

なお、VM（揮発分）は試料約 10 gr を 105°C 恒温乾燥器内で 5 時間加熱乾燥した後の揮発分を重量 % であらわしたものと意味する。

又、本発明の成形材料に一般的な各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤および一般的な顔料、無機充填剤等の添加は任意にし得る。

物性項目	処理剤 (PHR)	比 較 例				
		a (0.7)	b (0.7)	c (0.1)	d (0.1)	e (0.1)
引張強度	Kg/cm ²	1,100	740	760	980	760
曲げ剛性度	*	46,000	44,000	45,000	46,000	44,000
曲げ強度	*	1,300	840	860	1,060	820
* ¹ 衝撃強度 (ノッチ付)	Kg-cm/cm ²	10.5	5.4	5.6	7.8	5.3
* ² HDT (18.6 Kg/cm ²)	℃	46.0	23.3	23.5	33.0	22.9
		148	136	138	146	132

*1 シャルビー衝撃テスト

*2 荷重わみ温度

実施例1 カップリング剤および集束剤の影響

1) 集束剤

a : ニボキシ樹脂

b : 酢酸ビニル樹脂

2) カップリング剤

c : ティアミノプロピルトリメトキシシラン

d : ビニルエトキシシラン

e : ティタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

3) 配合处方

(A)ベースポリブロビレン（住友ノーブレン® W 501, MI = 8) 50 wt%, 所定の処理をおこなった(B)ガラス繊維 30 wt% (混合物 (A + B)において A は 62.5 wt%, B は 37.5 wt% に相当する), アクリル酸変性ポリブロビレン (アクリル酸含量 4.0 wt%) 20 wt% をリボンプレンダーを使用して混合。

4) テストピース

上記混合物をペント型押出機 (L / D = 25, C.R. = 3.3, 65 mm) にて減圧度 680 mmHg の条件で押出造粒し (樹脂温度 230°C), 射出成形機にて所定のテストピースを作成 (樹脂温度 250°C)。

実施例4
弾性PP(ポリプロピレン)
における耐候性の影響

物性項目	VM(wt%)	0.15	0.08	0.06	0.04
引張強度	K _p /cd	680	880	1,100	1,160
曲げ剛性度	•	42,000	46,000	46,000	46,500
曲げ強度	•	820	940	1,300	1,320
衝撃強度(ノック付)	K _p -cm/cd	6.2	8.7	10.5	11.0
•(ノックなし)	•	28.4	36.2	46.0	46.2
HDT(18.6K _p /cd)	℃	139	144	148	148

(注) ガラス繊維の処理はa(0.7PHR), c(0.1PHR)。その他はすべて実施例1と同様。

実施例5
押出し条件による物性変化

物性項目	VM(wt%)	0.15	0.08	0.06	0.04
引張強度	K _p /cd	680	880	1,100	1,160
曲げ剛性度	•	42,000	46,000	46,000	46,500
曲げ強度	•	820	940	1,300	1,320
衝撃強度(ノック付)	K _p -cm/cd	6.2	8.7	10.5	11.0
•(ノックなし)	•	28.4	36.2	46.0	46.2
HDT(18.6K _p /cd)	℃	139	144	148	148

(注) ガラス繊維の処理はa(0.7PHR), c(0.1PHR)。その他はすべて実施例1と同様。

実施例2

北東部添加量の影響

物性項目	(A+B+C)における濃度(wt%)	実施例			比較例
		a(0.2)	a(0.4)	c(0.1)	
(甲)ガラス繊維添加量(wt%)	30	30	10	20	
(乙)性PP 添加量(wt%)	10	20	30	10	
重量比 比	0.01	0.03	0.04	0.04	
(丙)ガラス繊維 濃度(wt%)	33.3	37.5	42.8	11.1	25.0
引張強度	K _p /cd	920	1,100	1,160	46,000
曲げ剛性度	•	680	860	920	46,000
曲げ強度	•	46,000	30,000	39,000	46,000
衝撃強度(ノック付)	•(ノックなし)	1,010	1,300	1,380	1,030
HDT(18.6K _p /cd)	℃	8.9	10.5	11.0	6.2
熱安定性	150°C × 10H 間の変色度合	47.8	34.8	43.2	7.2
変色せず	若干変色	149	132	146	146

(注) その他の条件はすべて実施例1と同様。

実施例3
カッティング剤添加量の影響

物性項目	処理剤(PHR)	実施例			比較例
		c(0.02)	c(0.04)	c(0.1)	
引張強度	K _p /cd	890	1,020	1,100	1,180
曲げ剛性度	•	44,000	45,000	46,000	46,000
曲げ強度	•	1,040	1,100	1,300	1,360
衝撃強度(ノック付)	K _p -cm/cd	7.9	9.2	10.5	10.4
•(ノックなし)	•	39.2	44.6	46.0	46.8
HDT(18.6K _p /cd)	℃	142	146	148	149
熱安定性	150°C × 10H 間の変色度合	変色せず	変色せず	変色せず	変色

(注) その他の条件はすべて実施例1と同様。